

DERWENT-ACC-NO: 1997-416895

DERWENT-WEEK: 199838

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Opto=chemically sensitive layer for detecting gaseous ammonia or methyl:amine - containing metal phthalocyanine complex in glass-like porous matrix gas

INVENTOR: ACHE, H; HEINZMANN, G ; RADLOFF, D ; REICHERT, J

PATENT-ASSIGNEE: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH[GESL]

PRIORITY-DATA: 1996DE-1005522 (February 15, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
DE 19605522 A1	August 21, 1997	N/A	005
G01N 021/77			
DE 19605522 C2	August 27, 1998	N/A	000
G01N 021/78			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19605522A1	N/A	1996DE-1005522	February
15, 1996			
DE 19605522C2	N/A	1996DE-1005522	February
15, 1996			

INT-CL (IPC): B32B033/00, C09D001/00 , C09D183/04 , G01N021/77 , G01N021/78 , G01N031/22

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19605522A

BASIC-ABSTRACT:

The sensitive layer for an opto-chemical sensor has a metal complex of a phthalocyanine fixed in a glass-like porous matrix.

USE - Used for sensors that change colour when in contact with particular gases.

ADVANTAGE - The gas detection property is not sensitive to changes in atmospheric humidity.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E16 E23 E35 J04 P73 S03

CPI-CODES: E10-B04E; E11-Q03; E23-B; E32-A02; J04-C04;

EPI-CODES: S03-E04E;



DEUTSCHES  
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: 196 05 522.9  
22 Anmeldetag: 15. 2. 96  
43 Offenlegungstag: 21. 8. 97

DE 196 05 522 A 1

71 Anmelder:  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133  
Karlsruhe, DE

72 Erfinder:  
Heinzmann, Gerhard, 76139 Karlsruhe, DE; Radloff,  
Dirk, Dr., 76139 Karlsruhe, DE; Reichert, Johannes,  
Dr., 76356 Weingarten, DE; Ache, Hans-Joachim,  
Prof. Dr., 76133 Karlsruhe, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 41 28 846 C2  
US 5 10 26 925 A  
US 50 47 350  
EP 04 99 712 A2  
Sensors and Actuators, B 1, 1990, S. 154-157;  
Hualytical Chemistry, 63, 1991, S. 640-644;  
Talanta, 39, 1992, S. 1675-1679;  
Sensors and Actuators, B, 11, 1993, S. 221-225;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- 54 Sensitive Schicht für einen optochemischen Sensor
- 57 Die Erfindung betrifft eine sensitive Schicht für einen optochemischen Sensor, bestehend aus mindestens einem in der Matrix fixierten Farbstoff, sowie deren Verwendung. Aufgabe der Erfindung ist es, die sensitive Schicht so auszugestalten, daß ein Gasnachweis gegenüber Änderungen der Luftfeuchtigkeit unempfindlich wird. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß der eine Farbstoff ein Metallkomplex eines Phthalocyanins und die Matrix porös und glasartig ist.

DE 196 05 522 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine sensitive Schicht nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie deren Verwendung.

- 5 Sensitive Schichten die Farbstoffe enthalten, deren Absorptionsspektrum sich bei Kontakt mit bestimmten Gasen in charakteristischer Weise ändert, werden bei optischen Sensoren vielfältig eingesetzt. Normalerweise, d. h. ohne Einbinden in die glasartige Matrix, reagiert der Farbstoff auch auf Änderungen der Luftfeuchtigkeit in einer Weise, daß nicht von den nachzuweisenden Gasen unterschieden werden kann.

- Bereits seit längerer Zeit werden Porphyrin- und Phthalocyanin-Schichten zur elektrochemischen Detektion von NO<sub>2</sub> eingesetzt [1–8]. Die Meßgröße ist in diesem Fall die elektrische Leitfähigkeit einer dünnen Schicht bestehend aus Porphyrinen oder Phthalocyaninen (bzw. deren Metallkomplexen). Auch die optischen Eigenschaften der Filme (deren spektrales Verhalten bei Kontakt mit dem Analyten) werden beschrieben [6, 8]. Wiederum mit der gleichen Meßmethode werden mit Phthalocyaninen und Porphyrinen auch andere toxische Gase wie Ammoniak [9, 10], Chlorwasserstoff [5] und Chlor [5] gemessen. Hier werden allerdings keine optischen Eigenschaften erwähnt.

- Es werden optochemische Sensoren zur Detektion von Ammoniak und relativer Luftfeuchtigkeit beschrieben [11–18]. In vielen Fällen werden pH-Indikatoren verwendet, die Ammoniak aufgrund seiner basischen Wirkung direkt [11, 12] oder indirekt [13] anzeigen. Auch die relative Luftfeuchtigkeit kann mit einem pH-Indikator erfaßt werden [14]. Es kommen aber auch andere Rezeptorfarbstoffe bzw. -materialien zum Einsatz [15–18]. Ein Metalloporphyrin wurde bereits in einer früheren Patentanmeldung als Rezeptor zur optischen Messung von Ammoniak eingesetzt [19]. Hier allerdings zeigte die Luftfeuchtigkeit einen starken Störeinfluß.

- In der Literatur wird die Einbettung der Rezeptorfarbstoffe in eine poröse Silica- bzw. Glasmatrix beschrieben [8, 12]. Es wird beobachtet, daß der so immobilisierte Farbstoff keine Sensitivität gegenüber der Luftfeuchtigkeit aufweist [12]. Dies wird mit dem in der Matrix vorhandenen Wasser erklärt. Allerdings wurde nicht untersucht, in wie weit der nackte Farbstoff gegenüber der Luftfeuchtigkeit sensitiv ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine sensitive Schicht der e. g. Art so auszugestalten, das ein Gasnachweis gegenüber Änderungen der Luftfeuchtigkeit unempfindlich wird.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1.

- Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Schicht oder benennen deren vorteilhafte Verwendung.

- Erst wenn der Farbstoff in eine poröse, glasartige Matrix eingebunden wird, ist dessen Empfindlichkeit gegenüber der Luftfeuchtigkeit nahezu völlig unterdrückt. Bei Kombination mit einem zweiten Farbstoff kann auch simultan die relative Luftfeuchtigkeit gemessen werden. Dazu werden beide Farbstoffe gemeinsam in eine poröse Glasmatrix immobilisiert; bei der simultanen Messung von Ammoniak und Luftfeuchtigkeit treten in relevanten Konzentrationsbereichen keine spektralen Überlagerungen auf.

Die Erfindung wird im folgenden mit Hilfe eines Beispiels näher erläutert.

- Der Rezeptorfarbstoff für Ammoniak, das Tetranatriumsalz des Farbstoffs Nickelphthalocyanin-tetrasulfonsäure (Ni-PcTs; Fa. Aldrich) wird als 10<sup>-2</sup> molare, wäßrige Lösung sowie als gesättigte methanolische Lösung angesetzt. Zum einen wurde der Farbstoff durch Verdunsten des Wassers auf einen Glasträger aufgebracht, zum anderen wurde er mit dem im folgenden näher beschriebenen Sol-Gel-Verfahren in eine ca. 500 nm dicke, glasartige Matrix eingeschlossen.

Für das Sol-Gel-Verfahren zur Immobilisierung von Ni-PcTs wird ein sogenannter "Cocktail", d. h. eine Ausgangsmischung mit den folgenden Komponenten angesetzt:

- 45 – 200 µl Tetramethoxy-Silan (TMOS)
- 200 µl mit Ni-PcTs gesättigtes Methanol
- 200 µl 10<sup>-2</sup> M wäßrige Ni-PcTs-Lösung
- 50 µl methanolische Triton-Lösung (70 mg Triton/ml Methanol)
- 50 µl 0,1 M Salzsäure-Lösung.

- Der Cocktail wird durch Schütteln gut durchmischt. Anschließend werden 300 l der Mischung auf einen 3 cm durchmessenden, runden Glasträger aufpipettiert, so daß die Flüssigkeit den gesamten Glasträger bedeckt. Nach ca. 10–15 min. wird die Lösung auf dem Glasträger zähflüssig, da das leichtflüchtige Methanol verdampft. Nun wird die Lösung bei 2000 Umdrehungen pro Minute abgeschleudert. Es resultiert eine dünne, ca. 200–1000 nm dicke, transparente, glasartige Schicht, die bei Raumtemperatur einen Tag lang getrocknet wird. Es können auch andere Trägermaterialien wie Plexiglas (PMMA) und Quarz verwendet werden. Auch Glasfasern lassen sich mit einer Dipcoating-Methode [19, 20] mit einer Sol-Gel-Mischung beschichten, wobei Schichtdicken unter 200 nm erzeugt werden können. Transparente Träger können in Absorption vermessen werden, während bei undurchsichtigen Materialien in Reflexion gemessen werden muß. Bei beschichteten Glasfasern kann das Licht in der Faser geführt werden [19, 20].

In der Schicht ist der Farbstoff homogen verteilt. Die so hergestellten, beschichteten Glasscheiben können nun zur Messung als Fenster in eine Durchflußmeßzelle eingebaut werden.

Statt nur einem Farbstoff können auch mehrere Farbstoffe mit dem beschriebenen Verfahren immobilisiert werden. Besonders erwähnt werden soll hier ein dem Ni-PcTs ähnlicher Farbstoff, ein Kupfer-Porphyrin.

- 65 Herstellung des Rezeptorfarbstoffs für Luftfeuchtigkeit, Kupfer-meso-tetra-sulfonatophenyl-porphyrin (Cu-TPPS) Meso-tetra-sulfonatophenyl-porphyrin (Fa. Porphyrin Products, Logan, Utah, USA) wird mit einem Überschuß von CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (Aldrich) zu dem Kupfer-Komplex des Porphyrins umgesetzt. Dazu wird eine wäßrige Lösung der beiden Komponenten mit Phosphat-Puffer pH 6 versetzt und ca. 30 min unter Rückfluß

gekocht. Wenn spektralphotometrisch neben dem Kupfer-Farbstoff kein freier Farbstoff mehr zu erkennen ist, ist die Reaktion beendet. Die abgekühlte Lösung kann direkt zur Immobilisierung verwendet werden.

Die gemeinsame Immobilisierung des Kupfer- und des Nickel-Farbstoffs erfolgt nach dem bereits beschriebenen Sol-Gel-Verfahren. Statt 200 µl einer Farbstofflösung werden in diesem Fall jeweils 100 µl der zwei verschiedenen Farbstofflösungen zugegeben.

Bei einem Verfahren zur Messung von Ammoniak unter Verwendung des Sensors werden die mit dem farbstoffdotierten, porösen Glasfilm beschichteten Glasscheiben als Fenster in eine Durchflußmeßzelle eingebaut. Diese Durchflußmeßzelle wird direkt in den Strahlengang eines UV-VIS-Spektrometers (Hewlett-Packard, Typ UV-8452 Diodenarray-Spektrometer) eingesetzt.

Mit einer Gasmischanlage (Firma Helantec, Bruchsal) wird ein Gasstrom mit definierter Zusammensetzung hergestellt und durch die Meßzelle geleitet. Die Gasmischanlage besteht aus drei Massendurchflußreglern (MFC) mit jeweiligen Absperr- und Umschaltventilen sowie einer (externen) Befeuchtungseinheit.

Über zwei MFC wird ein Trägergasstrom (synthetische Luft) mit dem Prüfgasstrom (Prüfgasflaschen 1000 ppm und 100 ppm Ammoniak in synth. Luft; Fa. Messer Griesheim) gemischt. Über den dritten MFC wird dem Gasstrom (Durchfluß 100–200 ml/min) ein bei 70°C mit Wasser gesättigter Teilgasstrom zugemischt. Dadurch lassen sich relative Feuchtigkeiten von 0 bis 100% einstellen. Der auf die gewünschte Ammoniakkonzentration und Feuchte eingestellte Gasstrom wird dann durch die im Spektrometer eingesetzte Meßzelle geleitet, wo er in Kontakt mit den sensitiven Schichten tritt; danach wird der Gasstrom der Abluft zugeführt.

Tritt die mit Ni-PcTs dotierte Glasschicht (= SENSOR) in Kontakt mit Ammoniak, so zeigt der immobilisierte Farbstoff ein von der Ammoniakkonzentration abhängiges Spektrum. Die maximale Änderung im Absorptionsspektrum des Farbstoffs bei Kontakt mit Ammoniak liegen bei 586 nm und 628 nm. Daher wird das Sensorsignal als Differenz dieser beiden Wellenlängenwerte definiert.

Sensorsignal  $S = \text{Extinktion}(586) - \text{Extinktion}(628)$

Vor dem ersten Einsatz muß der Sensor vorkonditioniert werden. Dazu wird der Sensor etwa eine Stunde lang einer Ammoniak-Konzentration in der Größe von ca. 100 ppm ausgesetzt und dann bis zum Erreichen einer stabilen Nulllinie mit synthetischer Luft gespült.

Außer Ammoniak kann mit dem Sensor auch das ebenfalls toxische Gas Methylamin gemessen werden. Es wird aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit mit Ammoniak ein identisches Signal mit vergleichbarer Nachweisgrenze erhalten. Allerdings benötigt der Sensor eine längere Regenerationszeit nach einer Beprobung mit Methylamin, da dieses Gas im Vergleich zu Ammoniak einen höheren Siedepunkt aufweist und damit langsamer aus der Matrix ausdiffundiert. Sind beide Gase (Ammoniak und Methylamin) im Testgemisch vorhanden, so erfaßt der Sensor die Summe der beiden Komponenten.

Die Unterdrückung der Querempfindlichkeit auf Luftfeuchtigkeit des verwendeten Farbstoffs Ni-PcTs gelingt durch Einbettung in eine glasartige Matrix bb. Nur bei sehr geringen Feuchten verursacht die in die Matrix eindringende Feuchtigkeit durch Änderung des Brechungsindex der Schicht ein schwaches Signal, das eine Ammoniak-Konzentration von weniger als 1 ppm vortäuscht. Nach wie vor wird ein deutliches Signal bei Kontakt mit Ammoniak erhalten. Eine Kalibrierkurve für Ammoniak kann durch eine einfache bimolekulare Reaktion gefittet werden:

Es wird angenommen, daß sich zwei Ammoniakmoleküle an ein Rezeptormolekül anlagern können. Daraus resultiert folgende Fit-Gleichung:

$$\text{Sensorsignal } S [R_0] \cdot \frac{K_1 \cdot [\text{NH}_3] + 2K_1K_2[\text{NH}_3]^2}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1K_2[\text{NH}_3]^2}$$

mit

$[\text{NH}_3]$  = Ammoniak-Konzentration

$K_1, K_2$  = Konstanten

$[R_0]$  = Gesamtmenge an Rezeptorfarbstoff.

Die Werte für  $R_0$  und  $K_1, K_2$  wurden mit einem Fitprogramm bestimmt, wobei die berechnete Kalibrationskurve (nach obiger Gleichung) den experimentell ermittelten Wert bestmöglichst angepaßt wurde.

Wird außer dem Farbstoff Ni-PcTs noch ein zweiter Farbstoff, nämlich Cu-/Pd- oder Ni-TPPS in die glasartige Matrix immobilisiert, so kann mit dem Sensor simultan die relative Luftfeuchtigkeit und die Ammoniakkonzentration in einem Gasgemisch ermittelt werden. Im Spektrum einer Sensorschicht, die Ni-PcTs und Cu-TPPS enthält, reagiert die 416 nm-Bande des Cu-TPPS auf Änderungen der relativen Luftfeuchtigkeit, während die 628 nm-Bande des Ni-PcTs sehr empfindlich auf Ammoniak anspricht. Die Banden überlagern sich spektral nicht. Somit kann simultan Ammoniak bis zu einer Nachweisgrenze von ca. 500 ppb und die relative Luftfeuchtigkeit mit einer Empfindlichkeit von ca.  $\pm 1\%$  gemessen werden.

Die Ansprech- und Regenerationszeiten bei der Feuchtemessung liegen im Sekundenbereich. Der optische Feuchtesensor auf der Basis von immobilisiertem Cu-TPPS reagiert genauso schnell auf Feuchteänderungen wie ein vergleichbarer kommerzieller Sensor auf Keramik-Basis (Kapazitäts-Messung).

Bei der Ammoniak-Messung sind die Ansprech- und Regenerationszeiten sehr stark von der Dicke der glasartigen Schichten abhängig. Bei einem einfach beschichteten Sensor (200–300 nm) liegt die Ansprechzeit für 50 ppm Ammoniak im Bereich von 2–3 min, für die Regeneration auf den Nullwert benötigt dieser Sensor

10–12 min. Vergleichbare Werte zeigt auch ein kommerzieller Ammoniak-Sensor auf elektrochemischer Basis. Bei einem zweifach beschichteten Sensor liegt die Ansprechzeit für 50 ppm Ammoniak bei etwa 7–10 min, für die Regeneration auf 10 ppm benötigt dieser Sensor 30–40 min. Die Regeneration auf den Nullwert dauert deutlich länger als eine Stunde. Allerdings zeigt der Sensor ein etwa doppelt so großes Signal wie der einfach beschichtete Sensor.

Sowohl der Ammoniak-sensitive Farbstoff Ni-PcTs als auch der Feuchtigkeits-sensitive Farbstoff Cu-TPPS wurden auf ihre Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen anorganischen Schadgasen getestet. Folgende Gase wurden getestet: H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HCN und HCl.

Im folgenden ist die Beeinflussung verschiedener Sensoren durch unterschiedliche Störkomponenten aufgezeigt:

#### Ni-PcTs (Ammoniak)

– keine Störung durch Änderung der Luftfeuchtigkeit im Bereich 20–90% rel. Feuchte; zwischen 0–20%

r. F. schwaches Signal durch Änderung des Brechungsindex

– keine Störung durch: 500 ppm CO<sub>2</sub>

500 ppm CO

500 ppm NO

100 ppm H<sub>2</sub>S

100 ppm SO<sub>2</sub>

100 ppm HCN

– Störung durch:

Konzentrationen  $\geq$  100 ppm NO<sub>2</sub> (Oxidation des organischen Farbstoffs)

Konzentrationen  $\geq$  100 ppm HCl (pH-Sensitivität).

#### Cu-/Pd-/Ni-TPPS (Feuchtigkeit)

– keine Störung durch: 500 ppm CO<sub>2</sub>

500 ppm CO

500 ppm NO

500 ppm H<sub>2</sub>S

500 ppm SO<sub>2</sub>

500 ppm HCl

100 ppm HCN

– Störung durch:

Konzentrationen  $\geq$  100 ppm NO<sub>2</sub> (Oxidation des organischen Farbstoffs)

– Störung durch:

Konzentrationen  $\geq$  50 ppm Ammoniak/Methylamin (Konkurrenz-Liganden)

#### Literaturverzeichnis

- [1] J. Souto, J.A. de Saja, M.I. Gobernado-Mitre, M.L. Rodriguez and R. Aroca  
"NO<sub>x</sub> gas detection with Langmuir-Blodgett monolayers of tetra-tert-butyl phthalocyanine complexes"  
Sens. and Actuators B, 15–16, (1993), 306–311
- [2] A. Cole, R.J. McIlroy, S.C. Thorpe, M.J. Cook, J. McMurdo and A.K. Ray  
"Substituted phthalocyanine gas sensors"  
Sens. and Actuators B, 13–14, (1993), 416–419
- [3] D.G. Zhu, D.F. Cui, M.C. Petty and M. Harris  
"Gas sensing using Langmuir-Blodgett films of a ruthenium porphyrin"  
Sens. and Actuators B, 12, (1993), 111–114
- [4] T.A. Jones, B. Bott and S.C. Thorpe  
"Fast response metal phthalocyanine-based gas sensors"  
Sens. and Actuators, 17, (1989), 467–474
- [5] C.L. Honeybourne, R.J. Ewen and C.A.S. Hill  
"Use of thin films of conjugated organic macrocycles as the active elements in toxic-gas sensors operating at room temperature"  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80, (1984), 851–863
- [6] P.B.M. Archer, A.V. Chadwick, J.J. Miasik, M. Tamizi and J.D. Wright  
"Kinetic factors in the response of organometallic semiconductor gas sensors"  
Sens. and Actuators, 16, (1998), 379–392
- [7] R.H. Tredgold, M.C.J. Young, P. Hodge and A. Hoorfar  
"Gas sensors made from Langmuir-Blodgett films of porphyrins" IEE Proceedings, Vol. 132, Pt. 1, No. 3, June 1985
- [8] K. Eguchi, T. Hashiguchi, K. Sumiyoshi and H. Arai  
"Optical detection of nitrogen monoxide by metal porphine dispersed in an amorphous silica matrix"  
Sens. and Actuators, B1, (1990), 154–157
- [9] A. Belghachi and A.R. Collins  
"The effects of humidity on phthalocyanine NO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> sensors"

- J. Phys. D: Appl. Phys., 23, (1990), 223 — 227
- [10] R. Brina, G.E. Collins, P.A. Lee and N.R. Armstrong  
 "Chemiresistor gas sensor based on photoconductivity changes in phthalocyanine thin films: Enhancement of response toward ammonia by photoelectrochemical deposition with metal modifiers"  
 Anal. Chem., 62, (1990), 2357 — 2365 5
- [11] R. Klein and E. Voges  
 "Integrated-optic ammonia sensor"  
 Sens. and Actuators B, 11, (1993), 221 — 225
- [12] S. Muto, A. Ando, T. Ochiai, H. Ito, H. Sawada and A. Tanaka  
 "Simple gas sensor using dye-doped plastic fibers" 10  
 Jpn. J. Appl. Phys., 28, (1989), 125 — 127
- [13] S. Ozawa, P.C. Hauser, K. Seiler, S.S.S. Tan, W.E. Morf and W. Simon  
 "Ammonia-gas-selective optical sensors based on neutral Ionophores"  
 Anal. Chem., 63, (1991), 640 — 644 15
- [14] M. Morisawa, H. Uematsu and S. Muto  
 "Optical humidity sensor with a fast response time using dyeabsorbed Langmuir-Blodgett films"  
 Jpn. J. Appl. Phys., 31, (1992), L1202 — L1205
- [15] Y. Sadaoka, Y. Sakai and Y. Murata  
 "Optical humidity and ammonia gas sensor using calcein-based films"  
 Sens. and Actuators B, 13-14, (1993), 420 — 423 20
- [16] Y. Sadaoka, Y. Sakai and Y. Murata  
 "Optical humidity and ammonia gas sensors using Reichardt's dye-polymer composites"  
 Talanta, Vol. 39, No. 12, (1992), 1675 — 1679
- [17] J.F. Giuliani, H. Wohltjen and N.L. Jarvis  
 "Reversible optical waveguide sensor for ammonia vapors" 25  
 Optics Letters, Vol. 8, No. 1, (1983), 54 — 56
- [18] K. Wang, K. Seiler, J.P. Haug, B. Lehmann, S. West, K. Hartmann and Wilhelm Simon  
 "Hydration of Trifluoroacetophenones as the basis for an optical humidity sensor"  
 Anal. Chem., 63, (1991), 970 — 974 30
- [19] J.Y. Ding, M.R. Shahriari und G.H. Jun  
 "Fibre optic pH-Sensors prepared by Sol-Gel immobilisation technique"  
 Electronics Letters, Vol. 27, Nr. 17, (1991), 1560 — 1562
- [20] B.D. McCraith, V. Ruddy, C. Potter, B. O'Kelly und J.F. McGilp  
 "Optical waveguide sensor using evanescent wave excitation of fluorescent dye in Sol-Gel glass" 35  
 Electronics Letters, Vol. 27, Nr. 14, (1991), 1247 — 1248

#### Patentansprüche

1. Sensitive Schicht für einen optochemischen Sensor bestehend aus mindestens einem in einer Matrix fixierten Farbstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß der eine Farbstoff ein Metallkomplex eines Phthalocyanins und die Matrix porös und glasartig ist. 40
2. Sensitive Schicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit einem Sol-Gel Verfahren hergestellt ist.
3. Nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in dem Metallkomplex Nickel, Kupfer oder Zink ist. 45
4. Sensitive Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix als weiteren Farbstoff einen Metallkomplex eines Porphyrins enthält.
5. Sensitive Schicht nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall des weiteren Farbstoffs Nickel, Kupfer oder Palladium ist.
6. Sensitive Schicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf einem Träger 50 aufgebracht ist.
7. Verwendung der sensitiven Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Nachweis von gasförmigem Ammoniak.
8. Verwendung der sensitiven Schicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Nachweis von gasförmigem Methylamin. 55
9. Verwendung der sensitiven Schicht gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6 zur zusätzlichen Messung der Luftfeuchtigkeit.